

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-301809

(43)Date of publication of application : 08.12.1988

(51)Int.Cl.

A61K 7/06

A61K 7/075

A61K 7/08

(21)Application number : 62-137936

(71)Applicant : KAO CORP

(22)Date of filing : 01.06.1987

(72)Inventor : UTSU ATSUSHI

## (54) WATER-SOLUBLE KERATIN, ITS PRODUCTION AND HAIR COSMETIC CONTAINING SAME

## (57)Abstract:

PURPOSE: To easily obtain water-soluble keratin suitable as a raw material for hair-cosmetic, preventing the gelatinization in a process for removing a reducing agent, by reducing a keratin-containing substance in a liquid medium and adding a surfactant to the resultant keratin solution.

CONSTITUTION: A keratin-containing substance such as fur of goat, sheep, horse, pig, rabbit, etc., or feather of various birds is reduced to obtain a water-soluble keratin having a high mol.wt., free from irreversibly denatured disulfide bond and suitable as a raw material for hair-cosmetic. In the above process, a surfactant (preferably an anionic surfactant having high solubility in water even at a high salt concentration) is added to a solution produced by reducing the keratin-containing substance in a liquid medium and removing insoluble materials from the product. The reducing agent is removed from the mixture e.g. by dialysis to effect complete desalting and purification of the keratin solution without causing clouding and precipitation and obtain a water-soluble keratin which can be easily dissolved in water even after drying.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-301809

⑫ Int.Cl.

A 61 K 7/06  
7/075  
7/08

識別記号

厅内整理番号

7430-4C  
7430-4C  
7430-4C

⑬ 公開 昭和63年(1988)12月8日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

⑤ 発明の名称 水溶性ケラチン、その製造方法およびこれを含有する毛髪化粧料

⑥ 特願 昭62-137936

⑦ 出願 昭62(1987)6月1日

⑧ 発明者 宇津 敦 千葉県船橋市東中山1-17-23 フォーブルイシイ202号

⑨ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑩ 代理人 弁理士 有賀 三幸 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

水溶性ケラチン、その製造方法およびこれを含有する毛髪化粧料

## 2. 特許請求の範囲

1. ケラチン含有物質を液体媒体中で還元処理し、次いで不溶物を除いた溶液に界面活性剤を加えた後還元剤を除去することにより得られる水溶性ケラチン。

2. ケラチン含有物質を液体媒体中で還元処理し、次いで不溶物を除いた溶液に界面活性剤を加えた後還元剤を除去することを特徴とする水溶性ケラチンの製造方法。

3. ケラチン含有物質を液体媒体中で還元処理し、次いで不溶物を除いた溶液に界面活性剤

を加えた後還元剤を除去することにより得られる水溶性ケラチンを含有することを特徴とする毛髪化粧料。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は、ジスルフィド結合が不可逆に変性されてしまうかつ高分子量の、毛髪用品に好適な水溶性ケラチンおよびその製造方法、更にはこれを含有する毛髪化粧料に関する。

## 〔従来の技術〕

従来より、毛髪、駆毛、羽毛、角、爪、蹄等の組織中に多量に存在するケラチン類が、毛髪用の化粧品原料として有用であることが知られている。しかしながら、構造タンパク質の一種であるケラチンは、通常の溶剤に対

して不溶もしくは難溶であり、そのため大幅な分解処理や変性処理を施さなければ利用することが出来なかつた。すなわち、上記のケラチンを含有する天然物の、濃厚な酸もしくはアルカリによる加水分解、還元処理とタンパク質分解酵素による加水分解との組み合せ等によつて得られる加水分解物；還元剤でシスルフィド結合をチオール基に還元開裂後、該チオール基の再結合防止のためにモノヨード酢酸やN-エチルマレイミドによる化学修飾を施して得られるケラテイン誘導体；あるいは酸化剤でシスルフィド結合を酸化分解してスルホン酸塩とすることにより得られるケラトースなどの形態で利用されている。

## 〔発明が解決しようとする問題点〕

元可溶化した後、透析、限外ろ過等の処理を行なつて可溶化剤を除去するといふことが行なわれている。しかし、この方法では、ケラチンを溶存状態のまま可溶化剤を充分に除去することが極めて困難である。すなわち、還元剤によるケラチンの可溶化機構は、ケラチンのシスルフィド結合を切断してチオール基に変換することによるものと理解されているが、これにより得られたケラチン水溶液を透析処理することにより可溶化剤が透析外液中に溶出すると、内液中のケラチンは再び不溶性となり、凝聚して次第にゲル化してしまう。このゲル状ケラチンを可溶化するには、再度前記の可溶化剤を加えなければならぬ。この透析操作中のゲル化防止法として、透析外

しかし、上記ケラチン加水分解物は、分子量が小さいため毛髪にハリやコシを与えるコンディショニング効果が低いという問題がある。また、ケラテイン誘導体やケラトースは分子量はケラチンの本来のそれに近いが、ケラチンに特徴的なシスルフィド結合が不可逆的に変性されているため、毛髪内のチオール基/シスルフィド結合との交換反応が期待出来ず、毛髪から容易に脱離してしまうという問題を有している。

このため、シスルフィド結合を損なうことなく高分子量のケラチンを得る目的で、原料ケラチン含有物質にチオグリコール酸などの還元剤と尿素などのタンパク質変性剤とからなる可溶化剤を高アルカリ下で作用させて還

液としてグリセリン等の多価アルコールを添加した水を用いる方法が提唱されている(特開昭53-121800号)が、この方法によつても羊毛のように特に可溶化が困難なものに対しでは効果がほとんどなかつた。

## 〔問題点を解決するための手段〕

そこで本発明者は、上記ケラチン水溶液からの可溶化剤の除去を、ゲル化を完全に防止しつつ効果的に行ない、乾燥回収後も水に容易に溶解することができるケラチンを製造する方法を開発すべく試験検討したところ、ケラチン物質を液体媒体中で還元処理して得られるケラチン溶液に界面活性剤を添加した後透析等によつて可溶化剤の除去を行なうことにより上記目的が達成できることを見い出し、

本発明を完成した。

すなわち本発明は、ケラチン含有物質を液体媒体中に還元処理し、次いで不溶物を除去した溶液に界面活性剤を加えた後還元剤を除去することにより得られる水溶性ケラチン、その製造方法およびこれを含有する毛髪化粧料を提供するものである。

本発明に用いるケラチン含有物質としては、真性ケラチンを含有する物質であればよく、例えば山羊、羊、馬、豚、牛、兔等の毛や、各種鳥類の羽毛が好ましく用いられる。

また、還元剤としては、例えばチオグリコール酸、メルカプトエタノール等のチオール系誘導体；トリプチルホスファイン、トリフェニルホスファイン等のリン含有化合物；あるいは

ルフィド結合が開裂しても水素結合、造塩結合等の二次結合のために液体媒体に対する溶解性が充分でないことがある。このような場合は、液体媒体中に尿素、チオ尿素等のタンパク質変性剤；メタノール、エタノール、プロパンノール等のアルコール類；氷酸化ナトリウム、アンモニア等のアルカリ；塩化亜鉛、ヨウ化ナトリウム等の無機塩などを溶解助剤として含有させ還元物の溶解性を付与した溶液を用いるのが良い。このような溶解助剤は、その用量が多いほど有効であるが、液体媒体に対する溶解性や後の還元剤等の除去操作の効率を考慮して適当量が決定される。

還元可溶化反応は、アルカリ性下、室ましくはpH 1.0～1.1で行なうことが好ましい。

は亜硫酸水素ナトリウム等が用いられる。これらは還元剤は、ケラチン含有物質10%に対して0.01～0.5モル使用されるが、還元反応の効率及び経済性の点からケラチン含有物質10%に対して0.05～0.25モル用いるのが好ましい。

還元処理は、水、アルコール類、アミド類などの還元に対して安定であり、ケラチン含有物質に対して親和性を有する液体媒体中で行なわれる。液体媒体の用量は、ケラチン含有物質が完全に還元される量で、過剰であることが必要であるが、後の操作性の点からケラチン含有物質の1.0～4.0重量倍が好適である。

また、獣毛、毛髪、角、爪、蹄等は、ジス

また、反応温度と反応時間は、還元反応が完全に行なわれるよう適宜組み合わせる。例えば室温では3～6時間、5℃では24～48時間、40～60℃では30分～2時間反応を行なえば充分である。

このようにして得られたケラチン溶液は、原料のケラチン含有物質に付着していた異物や不溶性成分を含む場合が多いので、還元剤や溶解助剤等の除去処理の前に、あらかじめ遠心分離やろ過によつてこれらの不溶物を除去しておく。

不溶物の除去後、ケラチン溶液に加える界面活性剤としては、高塩濃度下でも水溶性の良いアニオン界面活性剤、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等の硫酸エ

ステル塩、またはナフタレンスルホン酸のホルマリン縮合物等のスルホン酸塩が好ましい。界面活性剤の添加量は溶液中に0.01~5重量%、好ましくは0.1~2重量%が良い。添加量はケラチン溶液の濃度や原料ケラチンの種類によつて異なるが、5重量%以上の添加は過剰分の除去に労力がかかり、経済的に好ましくない。この界面活性剤の添加により、これに続く還元剤等の除去工程において、ケラチン溶液は全く渦りや沈殿を生じることなく完全に脱塩精製される。

還元剤等の除去工程は、透析、電気透析、限外ろ過等の手段で、還元剤、溶解助剤及び過剰の界面活性剤が完全に除去されるまで行なう。例えば透析においては、ケラチン水溶

液の1.0倍量のイオン交換水に対して、頻繁に透析外液を交換しながら室温で1週間以上行なうことが望ましい。

最後に、得られたケラチン溶液を凍結乾燥等の手段で乾燥し、目的とする水溶性ケラチンを得ることができる。ケラチンの濃度が薄くても良い場合は乾燥せずにそのまま用いることができる。以上のようにして得られたケラチンは、水に容易に溶解し、しかもアミノ酸100残基あたりシスティン1~5個、システイン0.5~3個を含み、平均分子量30,000~70,000の高分子ケラチンである。なお、このケラチン中のシスティン残基は、水溶液の状態では徐々に酸化されてシスチンへ転化していくが、水溶液中に還元剤を適当量添加しておけばこの転化を防ぐことができる。また、絶乾状態では室温下でも1年以上の長期にわたり、システィン残基はシスチンに転化せずに保持される。いずれの場合においても、この転化の程度に関係なく、本発明のケラチンは水に容易に溶解する。

本発明の毛髪化粧料としてはシャンプー、リンス、トリートメント、ヘアクリーム、セットローション、ヘアスプレー、ヘナリキッド、パーマネントウェーブ中間処理剤等が挙げられる。これらの毛髪化粧料は公知の方法で製造される。その典型的な処方例を第1表に示した。

第 1 表

成 分	シャンプー	リ ン ス	ト リ ー メ ン ト	セ ッ ト ロ ー シ ョ ン	パ ー マ 中 間 处 理 剤
アニオンまたは両性界面活性剤	2~40(%)	0~2(%)	0~2(%)	0~2(%)	0~1(%)
非イオン界面活性剤	0~5	0~5	1~10	0~2	0~1
カチオン界面活性剤	0~1	0.1~5	0.1~5	0~2	0~2
カチオン性コンディショニングポリマー	0~1	0~2	0~2	0~1	0~1
両性または非イオンフィルム形成性ポリマー	0~1	0~1	0~1	0~5	0~1
水溶性ケラチン	0.01~2	0.005~0.5	0.005~2	0.01~5	0.01~1
油 性 物 質	0~1	0.1~5	1~30	0~2	0~1
その他(保湿剤, 香料, 色素等)	0~10	0~10	0~10	0~10	0~20
水	50~95	80~99	50~97	80~99	80~99

以下にこれらの毛髪化粧料に用いる公知成分について説明する。

(1) アニオン性または両性界面活性剤

頭皮、毛髪の洗浄、油の乳化、さらには薬剤の浸透促進等を目的として使用されるものであり、アルキル硫酸、アルキル硫酸エーテル塩、スルホコハク酸エステル塩等のアニオニン界面活性剤、イミダゾリン系界面活性剤、ベタイン、スルホベタイン等の両性界面活性剤等が挙げられる。疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基もしくはアシル基であり、対イオンはアルカリ金属、アルカノールアミン等が用いられる。

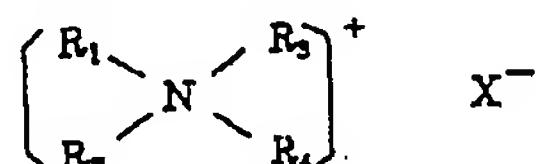
(2) 非イオン界面活性剤

主として油の乳化、薬剤の浸透促進等を目

的として用いられ、ポリオキシエチレンアルキルエーテル型、脂肪酸エステル型、ポリグリセリンエーテル型、エステル型等の界面活性剤が挙げられる。疎水基は主として炭素数12~14のアルキル基もしくはアシル基である。

(3) カチオン界面活性剤

毛髪のコンディショニングを主たる目的として用いられ、次式の第4級アンモニウム塩が例示される。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>の1~2個は直鎖もしくは分岐鎖の炭素数8~20の長鎖アルキル基または長鎖ヒドロキシアルキル基を示す)

し、残余は炭素数1～3のアルキルもしくはヒドロキシアルキル基またはベンジル基を示し、Xはハロゲン原子または炭素数1～2のアルキル硫酸基を示す)

## (4) カチオン性コンディショニングポリマー

毛髪のコンディショニングを主たる目的として用いられるものであり、カチオン化セルロース( UCC 社製、ポリマー JR 400 等)、ジアリル 4 級アンモニウム型ポリマー(メルク社製、マーコート 100, 400 等)等が挙げられる。

## (5) 両性または非イオンフィルム形成性ポリマー

整髪効果を主たる目的として用いられるものであり、ポリビニルピロリドン系、ポリビニルエーテル系、ポリ酢酸ビニル系、ポリア

## 〔実施例〕

次に、実施例を挙げて更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 実施例 1 (水溶性ケラチンの調製-1)

尿素(8M)を含有する0.001Mエチレンジアミン四酢酸-0.02Mトリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン緩衝液(pH 7.4)1200gに、廃羊毛(化炭ノイル)40gを浸漬し、脱気、窒素置換を2回繰り返した。窒素気流下で2-メルカプトエタノール20gを加え、続いて10%水酸化カリウムでpHを10.5に調整した。窒素の通気を停止し、室温で3時間攪拌し、過元反応を行なつた。6Nの塩酸でpHを5.0に調整した後、10000

クリル酸系、両性アクリル系等のポリマーが挙げられる。

## (6) 油性物質

毛髪のコンディショニング、つや付与を主たる目的として用いられるものであり、炭化水素類、高級アルコール類、脂肪酸エステル類、ラノリン類、シリコーン誘導体、高級脂肪酸、脂肪酸アミド類等が挙げられる。

## (7) その他の物質

グリセリン、プロピレングリコール等の保湿剤、エタノール、尿素等の溶解助剤、水溶性高分子、無機塩類等の増粘剤、その他香料、色素、殺菌防腐剤、抗フケ剤、パール化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ビタミン、ホルモン、植物エキス等が適宜用いられる。

rpm、0℃で40分間遠心分離を行い、1990gの上澄液を得た。この溶液にポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩(エマル20 CM-S、2.5%品、花王株式会社製)を80g添加してよく混合した後、直径30/32インチのセロファン透析チューブに入れ、外液にイオン交換水を流して5日間透析した。その結果、可溶化剤は除去され、透析チューブ内にケラチンのゲルは全く生じなかつた。透析内液を合一して凍結乾燥して、スポンジ状のケラチン17.6gを得た。このケラチンはイオン交換水に容易に溶解した。

## 実施例 2 (水溶性ケラチンの調製-2)

0.8Mのチオグリコール酸カリウム水溶液(pH 10.5)300gに、裁断切削羊毛10

りを入れ、5℃で3~6時間放置してゆつくりと還元反応を行なつた。減圧ろ過によつて残渣を回収し、速やかにこの残渣を攪拌下のイオン交換水300mlに投入した。この時、イオン強度の急激な変化により、硫黄含量が比較的低く分子量の大きいケラチンがイオン交換水中に溶解してくる。攪拌を室温で1時間続けた後、減圧ろ過により透明な溶液を得た。この溶液にナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン結合物(テモールN、花王株式会社製)15gを加えて溶解した。この溶液を実施例1と同様に透析して、透明なケラチン水溶液を得た。透析の終了は透析外液のUV吸収(ナフタレン骨格による)でモニターレた。最後に凍結乾燥して38gのスポンジ状

のナベリを示し、これらのシャンプーを用いて洗髪、乾燥した毛髪はヘアフレイを示さず、くじ通り力は小でスタイル形成保持性に特に優れていた。

第2表

単位:重量%

配合成分	発明品		
	(1)	(2)	(3)
ポリオキシエチレン(2)ラウリル硫酸ナトリウム	15	—	—
ラウリル硫酸トリエタノールアミン	—	12	—
ラウリル硫酸アンモニウム	—	—	12
ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド	3	3	4
水溶性ケラチン(実施例1) *	0.5	0.5	0.5
香料	適量	適量	適量
水	残	残	残

\* 実施例2で得られた水溶性ケラチンを用いても同様の良好な結果が得られた。

のケラチンを得た。この水溶性ケラチンのアミノ酸分析を行なつたところ、アミノ酸100残基当たり、システインが3.32個、システインが1.20個であり、羊毛タンパク質の高分子画分のシステイン/システイン含量がそのまま保持されていた。

このようにして得られたスポンジ状のケラチンをイオン交換水に溶解し2%溶液とし、ガラス板及びアクリル板上に流延し自然乾燥したところ、造膜性は良好で、船錨硬度4H以上のフィルムが得られた。

## 実施例3

第2表に示すシャンプー組成物を常法により調製し、pH 7.2に調整した。これらのシャンプーはいずれも使用時に良好な泡立ち、泡

## 実施例4

第3表に示すヘアリンス剤を調製し、pHを5.0に調整した後、水で全量を100とした。これらのリンスで処理した毛髪は乾燥後のしつとり感、なめらかさに優れ、特に良好なスタイル形成保持性を示した。

第3表

単位:重量%

配合成分	発明品		
	(4)	(5)	(6)
システアリルジメチルアンモニウムクロリド	2	2	—
イソステアリルトリメチルアンモニウムクロリド	—	—	1
ステアリルアルコール	1	2	0.5
ポリオキシエチレン(3)ステアリルエーテル	—	2	—
水溶性ケラチン(実施例1) *	0.2	0.2	0.2
水	残	残	残

\* 実施例2の水溶性ケラチンを用いても同様な結果を得た。

## 実施例5

第4表に示すプレシャンプートリートメントを70℃に加温した油溶性成分に同温度に加温した水溶性成分を加え、冷却、攪拌し、乳化することにより調製した。これらのトリートメントで処理した毛髪はいずれも乾燥後のしつとり感、なめらかさに優れ、特に良好なスタイル形成保持性を示すとともにくし通り力は小であつた。

以下余白

第4表

単位: 重量%

配合成分	発明品		
	(7)	(8)	(9)
流動パラフィン	5.0	2.5	5.0
白色ワセリン	2.0	2.0	2.0
セチルアルコール	2.0	2.0	2.0
イソプロピルミリステート	—	2.0	—
ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート	1.0	—	1.0
モノセチルリン酸アルギニン	—	2.0	1.0
ステアリン酸モノグリセリド	—	2.0	2.0
グリセリン	10.0	—	5.0
プロピレングリコール	—	10.0	5.0
水溶性ケラチン(実施例1)*	1.0	1.0	1.0
水	残	残	残

\*実施例2の水溶性ケラチンを用いても同様な結果を得た。

## 実施例 6

第5表に示す毛髪セット剤を常法に従つて調製した。これらはいずれも良好なセット保持力を示した。

第 5 表

単位: 重量%

配合成分	発明品		
	03	04	05
エタノール	10	10	10
水溶性ケラチン(実施例1)	2	1	—
水溶性ケラチン(実施例2)	—	1	2
ポリオキシエチレン(20)オレイルエーテル	0.5	0.5	0.5
ポリビニルピロリドン	—	1	—
カルボキシビニルポリマー*	—	—	1
香 料	0.1	0.1	0.1
水	残	残	残

\* カーポボール941(グッドリッヂ社)

## 実施例 7

第6表に示すパーマの中間処理剤を常法に従つて調製した。この中間処理剤を、チオグリコール酸を含有するパーマの第一剤で処理した毛髪に使用したところ、パーマ処理毛特有のにおいが軽減された。また、パーマ毛の損傷が軽減され、スタイル保持の持続性が向上した。

第 6 表

単位: 重量%

配合成分	発明品		
	03	04	05
塩化ラウリルトリメチルアンモニウム液(28%)	3.6	1.0	1.0
ポリオキシエチレンセチルエーテル(23E.O.)	1.5	1.5	3.0
バーチエキストラクト	3.0	3.0	3.0
クエン酸水溶液(50%)	6.0	3.0	3.0
水溶性ケラチン(実施例2)	0.1	0.2	0.2
香 料	0.1	0.1	0.1
水	残	残	残

## 手 線 補 正 書 (自 発)

昭和62年9月16日

特許庁長官 小川邦夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許第137936号

## 2. 発明の名称

水溶性ケラチン、その製造方法およびこれを含有する毛髪化粧料

## 3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住 所

名 称 (091) 花 王 株 式 会 社

## 4. 代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)  
共同ビル 電話(669)09-0460

氏 名 (6870) 弁理士 有賀 三

住 所 同 上

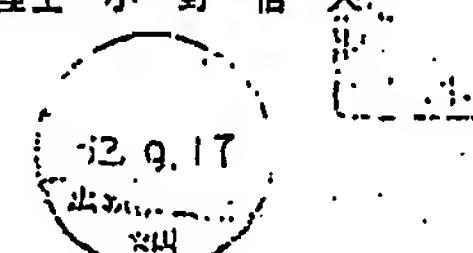
氏 名 (7756) 弁理士 高野 雄志

住 所 同 上

氏 名 (8632) 弁理士 小野 信夫

## 5. 補正命令の日付

自 発



## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

## (1) 明細書中、第27頁最下行

「カーポボール941」とあるを  
「カーポボール941」と訂正する。